

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 01-265063

(43) Date of publication of application : 23.10.1989

(51) Int.Cl.

C07C 69/96

C07C 69/96

// B01J 23/14

B01J 31/12

C07B 61/00

(21) Application number : 63-092662

(71) Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22) Date of filing : 16.04.1988

(72) Inventor : KISO YOSHINASA

(54) METHOD FOR PRODUCING AROMATIC CARBONATE COMPOUND

(57) Abstract

PURPOSE: To obtain the title compound in high yield and selectively, by reacting a phenol compound with a dialiphatic carbonate, etc., in the presence of a specific tin compound used as a catalyst.

CONSTITUTION: A compound expressed by formula I [Ar is aromatic compound residue, (substituted)benzene, etc.] is reacted with a compound expressed by formula II (R is monovalent aliphatic hydrocarbon) or a compound (e.g., phenylmethylcarbonate) expressed by formula III using SnO and/or tin compound expressed by formula IV (X and Y are OH, SCN, OR', etc.; R is alkyl or aryl) as a catalyst to provide the aromatic carbonate compound selected from an aliphatic aromatic carbonate, diaromatic carbonate and mixture thereof.

Ar6II

R' - O - C - O - R'

Ar - O - C - O - R'

$$\begin{array}{c}
 \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \\
 | \quad \quad \quad | \\
 \text{X} - \text{Sn} - \text{O} - \text{Sn} - \text{Y} \\
 | \quad \quad \quad | \\
 \text{R} \quad \quad \quad \text{R}
 \end{array}$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

④日本国特許庁 (JP) ④特許出願公開
 ④公開特許公報 (A) 平1-265063

④Int. Cl. *	識別記号	序内整理番号	④公開 平成1年(1989)10月23日
C 07 C 63/96		Z-6917-4H	
63/06		A-6917-4H	
// S 01 J 23/14			
31/32		Z-8017-4C	
C 07 B 61/00	3 0 0		審査請求 未請求 請求項の数 8 (全8頁)

④発明の名称 芳香族カーボネート化合物を製造する方法

④特 領 昭63-92662
 ④出 願 昭63(1988)4月16日

④発 明 者 木 曜 佳 久 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
 ④出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 会社
 ④代 理 人 弁理士 鈴木 郁男 外1名

発明の範囲

1. 発明の名称

芳香族カーボネート化合物を製造する方法

2. 特許請求の範囲

(1) フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートを反応させて、脂肪族芳香族カーボネート、ジ芳香族カーボネートおよびこれらの組合物から選択される芳香族カーボネート化合物を製造する方法について、触媒として、SnO₂ および/または、



(式中、XおよびYは同一または異なってOH、OR₁、OR₂、OCOR₃ (R₁、R₂はアルキル基、アリール基)またはハロゲン原子を示すが、XおよびYが共にアルコキシであることはなく、R₃はアルキルまたはアリール基である)で表される触媒化合物を使用することを特徴とする方

法。

(2) 前記反応が、150乃至320℃の温度条件のもとに行われる請求項(1) 記載の方法。

(3) フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートとのモル比が1:1乃至1:8である請求項(1) 記載の方法。

(4) 触媒濃度が、フェノール化合物に対して0.1モル%乃至1.0モル%である請求項(1) 記載の方法。

(5) フェノール化合物がフェノールである請求項(1) 記載の方法。

(6) デジ脂肪族カーボネートがジメチルカーボネートである請求項(1) 記載の方法。

(7) 脂肪族芳香族カーボネートがメチルフェノールカーボネートである請求項(1) 記載の方法。

(8) 請求項(1) 記載の方法によって製造された脂肪族芳香族カーボネート、または脂肪族芳香族カーボネートとジ芳香族カーボネートの組合物を、更に触媒の存在下に加熱することを特徴とする方

するジ芳香族カーボネートの製造方法。

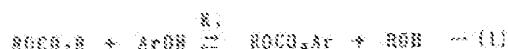
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、芳香族カーボネート化合物を製造する方法に関するものであり、より詳細には、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートを、前述の錫系化合物から成る触媒の存在下に反応させることによって高い収率および高い選択率で、しかも精製が容易な芳香族カーボネート化合物を製造する方法に関する。

(従来の技術及びその問題点)

フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートを反応させて、脂肪族芳香族カーボネート、ジ芳香族カーボネートまたはこれらの混合物から成る芳香族カーボネートを製造することによく知られており、この反応は、次の式によって表わされる。

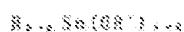


である。

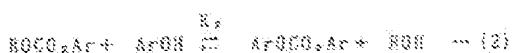
例えば、特開第51-105032号公報には、ルイス酸およびルイス酸を形成し得る金属化合物および遷移金属化合物が記載されており、好ましい触媒として、 SnX_4 (X はハロゲン、アセトキシ、アルコキシ、アリールオキシ) が掲示されている。また、特開第54-48733号公報には、錫-ハロゲン結合をもたない、式



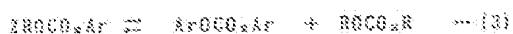
(式中、 Y は SO_2R' 基、 OR 基または $OS^{\prime\prime}R$ 基、 R' および $R^{\prime\prime}$ は同一または異なる炭素原子数1乃至12のアルキル基、炭素原子数6乃至12のアリール基、炭素原子数7乃至12のアルキルアリール基であり、 \times は1~3の整数) で表わされる複数触媒が、特開第54-63023号公報には、式



(式中、 R 、 R' は炭素原子数1乃至12のアルキル基) で表わされる錫アルコキサイドが、特開第60-168444号公報には、式



または

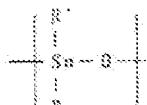


ところが、上記反応の内、(1) 及び(2) の反応は、下記に示す平衡定数 K_1 及び K_2 が低く平衡が原料系に片寄りてあり、かつ反応速度も遅いため、 $ROCO_2Ar$ 及び $ArCO_2Ar$ の収率が非常に低いという欠点を有している。

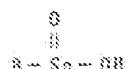
$$K_1 = \frac{[RCO_2Ar] [RO_2R']}{[RCO_2R] [ArOR]}$$

$$K_2 = \frac{[ArCO_2Ar] [RO_2R']}{[RCO_2Ar] [ArOR]}$$

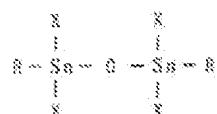
そこで、この反応系における収率を向上させるために好適な触媒を検索する試みが數多くなされ



(式中、 R 、 R' は炭素水素基) で表わされるポリマー性錫化合物が、特開第60-168445号公報には、式



(式中、 R は炭素水素基、または炭素水素オキシ基) で表わされる錫化合物が、また特開第62-277346号公報には、式



(式中、 R は炭素原子数1乃至12のアルキル基) で表わされる錫化合物が、それぞれ芳香族カーボネートを製造する際の反応触媒として使用することが記載されている。

しかしながら、従来知られた前記の錫化合物

は、反応系における収率はある程度向上するが、触媒としての活性が不十分で、反応液が着色し易いという欠点があり、従って、生成物の精製が困難になるという問題点があった。

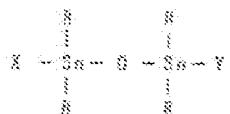
従って、本発明の目的は、十分な活性を有する触媒を適用して、前記のような欠点がなく、しかも高収率で、短時間に芳香族カーボネートを製造する方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、前記の目的を達成するためになされたものであり、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートとの反応を特定の錯化合物の存在下で行うことを特徴とするものである。

すなわち、本発明によれば、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートを反応させて、脂肪族芳香族カーボネート、ジ芳香族カーボネートおよびこれらの混合物から製造される芳香族カーボネート化合物を製造する方法において、触媒として、 SnO および

各種を用いて、触媒として SnO および/または



(式中、X、YおよびZは前記の通り)で製造される錯化合物を適用することにより、従来知られている反応触媒に比較して高収率および高選択性で、しかも精製の容易な芳香族カーボネートを製造することができるという新たな発見に基づくものである。

(好適触媒の説明)

フェノール化合物

本発明におけるフェノール化合物とは、

一般式(1)



で表わされるものであり、Arは芳香族化合物残基を表わし、置換または無置換のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環およびテトラリン環等を表わす。

/または、



(式中、XおよびYは同一かまたは異なってOH、 SCN^- 、 OR' 、 $OCOR'$ (R'はアルキル基、アリール基)またはハログン原子を用すが、XおよびYが共にアルフキシであることはなく、Yはアルキルまたはアリール基である)で表わされる錯化合物を適用することを特徴とする方法が提供される。

更に、本発明によれば、上記方法によって製造された脂肪族芳香族カーボネート、または脂肪族芳香族カーボネートとジ芳香族カーボネートの混合物を、更に触媒の存在下に加熱することによってジ芳香族カーボネートを製造する方法が提供される。

(作用)

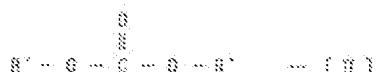
本発明は、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートを反応

具体的には、フェノール、o, m, p-クレゾール、o, m, p-クロロフェノール、o, m, p-エチルフェノール、o, m, p-(イソ)ブチルフェノール、o, m, p-フェニルフェノール、o, m, p-メトキシフェノール、o, m, p-エトロフェノール、3, 6-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、2, 6-ジブチルフェノール、o-ナフトル、m-ナフトル、p-アントロールを表示することができる。中でも、フェノールが最も好ましく使用できる。

ジ脂肪族カーボネート

本発明におけるジ脂肪族カーボネートは、

一般式(2)



(式中、R'は一般の脂肪族炭化水素基である)

で表わされるものであり、より詳細には、R'は、

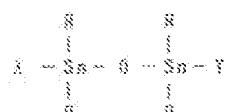
詳しくは、アルキル基およびシクロアルキル基であって、2つのR'同士が連結していくてもよく、アルキル基としては、環状環子数が、1乃至12の直鎖アルキル基および分枝アルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、2-エトキシブチル基、ベンチル基、2-オクチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、およびオクチル基等が挙げられ、シクロアルキル基としては、環状環子数が4乃至7のもの。例えば、シクロブチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシル基、およびシクロヘプチル基が挙げられ、更に、2つのR'同士が連結しているものとして、エチレン基が挙げられる。

上記式(I)で表わされる化合物として具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジノルマルブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジノルマルオクチルカーボネート、ジイソブロピルカーボネート、エチレンカーボネート等が

式(I)で表わされ、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジ(メチルフェニル)カーボネート、ジ(ジメチルフェニル)カーボネートが挙げられる。

触媒

本発明における触媒は、SnCl₄ および/または



(式中、R、YおよびR'は前記の通り)で表わされる錯化合物であり、後者の具体例としては、a (R = Bu, X = Cl, Y = Cl), b (R = Bu, X = Cl, Y = OH), c (R = Bu, X = Cl, Y = OPh), d (R = Bu, X = Br, Y = Br), e (R = Bu, X = Br, Y = OH), f (R = Bu, X = Br, Y = OPh), g (R = Bu, X = NCS, Y = NCS), h (R = Bu, X = NCS, Y = OH), i

示され、なかでもジメチルカーボネートが好ましく選択される。

脂肪族芳香族カーボネート

本発明における脂肪族芳香族カーボネートは、一般式(I)



で表わされるもので、Rは前記式(I)と同じ、また、Arは前記式(I)と同じであり、具体的には、フェニルメチルカーボネート、フェニルエチルカーボネート、フェニルシクロヘキシルカーボネート、トリフェニルカーボネート等が挙げられ、なかでもフェニルメチルカーボネートが好ましく使用される。

芳香族カーボネート化合物

本発明における化合物である芳香族カーボネート化合物とは、脂肪族芳香族カーボネート、ジ芳香族カーボネートおよびこれらの混合物から選択されるものであり、このうち、ジ芳香族カーボネート

(R = Bu, X = NCS, Y = OPh), j (R = Bu, X = NCS, Y = OCH₃), k (R = Bu, X = Cl, Y = CH₂Ph), l (R = Bu, X = Br, Y = OAc), m (R = Et, X = Cl, Y = Cl), n (R = Et, X = NCS, Y = NCS), o (R = Bu, X = Cl, Y = Cl), p (R = Bu, X = OAc, Y = OAc), q (R = Ph, X = Cl, Y = Cl) が挙げられる。

これらの触媒は、単独で使用することによっても十分に優れた触媒作用を示すものであるが、2以上の触媒を併用してもよい。

触媒の使用量は、一般に触媒量といわれる量であり、フェノール化合物と、脂肪族芳香族カーボネートのエスチル変換反応を触媒するのに有効な量であって、フェノール化合物の量に対して1.0乃至1.0~10モル%、好ましくは0.1乃至1.0~1モル%の量で使用される。

本発明における特定の錯化合物を反応触媒として用いることにより、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネ-

トの反応温度は、30乃至370度という広い範囲での反応が可能であり、特に180乃至320度の範囲において、高収率、かつ高選択性で目的生成物である芳香族カーボネート化合物を製造することができる。

特開昭54-63023号公報には、芳香族カーボネートの製造方法において、反応を20乃至300度の温度範囲で行なうことが開示されている。この温度範囲の開示は、本発明の反応温度を一端示唆するものであるが、該公報記載の発明においては、反応温度が高過ぎると、触媒の失活や、生成したカーボネートの分解をもたらすから好ましくないという認識がなされており、好ましい温度として250度以下の温度が推奨され、更に実際に挙げられている実施例においては、必ずしも200度以下の温度での反応が行われている。

このような事実からも、本発明において30乃至370度という広い温度範囲において反応が可能であるということは驚くべきことである。前述

は式〔3〕と同じ)が発生したり、原料のジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートが分解するため、芳香族カーボネートの選択性が低下する欠点があった。本発明の触媒を使用した場合、反応温度が高くても目的物の選択性が高く、更に反応液の着色も少なく、均一液であり、芳香族カーボネートの精製も容易であるという特徴がある。

本発明における、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネートまたは脂肪族芳香族カーボネートの反応は、モル比が6:1乃至1:6で行われるが、等モル比近傍での反応が好適に行われ、目的物の選択性が高く、反応装置体積当たりの生産速度(STY)の高い芳香族カーボネート化合物を得ることができる。

芳香族カーボネートの収率を向上させるために、生成したR0Hを反応系外に除去しながら反応を行うことで平衡を生成物系にずらすという従来の方法は、本発明の方法においても適用することができる。しかしながら、このような場合で

のごとく、目的とする反応(1)、(2)で芳香族カーボネート化合物を得る場合、従来の技術では反応の平衡定数K₁、K₂が低く、かつ反応速度が低いため、収率が低いという欠点を有していた。本発明者は、これを改良すべく研究した結果、驚くべきことに平衡定数K₁、K₂が1.00で程度では非常に低いのに対し、反応速度を上げていくと、これと共に急激に増大し、180乃至330度という高い温度条件での反応の場合に、高い収率および高い選択性でしかも短い反応時間で高品質の芳香族カーボネートが得られることが判明した。更にこのような反応条件下では、少量の触媒量で芳香族カーボネート化合物が高い收率で得られる。触媒量が少量でしかも短い反応時間で目的生成物が得られるため、副反応も少なく、優れた品質の目的物が得られるというメリットもある。前述の特開昭54-63023号公報に示されているが如く今までの触媒は反応温度を高くすると、目的とする芳香族カーボネート化合物以外にエーテル化合物であるMeOR' (R'は式〔1〕、〔2〕

も、本発明においては、従来技術に比較して反応系における平衡定数K₁、K₂が遙いために、蒸留等の方法によってR0Hを除去する場合に、段数が少なくて済み、一層効率的な収率の向上を図ることができる。また蒸留の際、原料としてMeOCO₂Meを使用した場合は、MeOHとMeOCO₂Meが共沸し、この共沸混合物を蒸留塔で分離してMeOHのみを除去すると、芳香族カーボネートの収率が増加するが、この場合平衡定数K₁、K₂が大きいことにより、R0Hの濃度が高くなるため、R0Hの蒸留除去が容易となり、装置費や用設費が安くなるという経済上のメリットをも有することになる。更に、R0Hの除去を行う場合に、従来技術と同様に、反応系にベンゼンやヘブタン等の共沸剤を加えて、R0Hとの共沸物として除去する方法によっても、一層効率的なR0Hの除去が可能になる。

本発明における反応時間は、2分乃至10時間、好ましくは10分乃至3時間であり、平均して8乃至24時間の反応時間を要する従来方法と

は、この点においても経済的に優れている。

本発明においては、請求項(1)記載の方法によつて生成した脂肪族芳香族カーボネット、または脂肪族芳香族カーボネットとジ芳香族カーボネットの混合物を、更に触媒の存在下に加熱することによつても、ジ芳香族カーボネットを製造することができる。

この場合の触媒は、その前段の反応で使用した触媒と同一のものを用いてもよい。前記例示した触媒の範囲であれば、異なるものを用いてもよい。

この反応は前述の反応式(3)で示されるものであつて、反応温度は、60乃至370°C、好ましくは150乃至320°Cであり、圧力は、加圧、常圧、減圧、共に可能であるが、減圧下で生成するジ脂肪族カーボネットを反応系外に除去しながら行なうことが好ましい。

(発明の効果)

このように本発明によれば、フェノール化合物と、ジ脂肪族カーボネットまたは脂肪族芳香族カーボネットとの反応率は、12.46%で、フェノール基準のフェニルメチルカーボネット(PMC)の収率は12.04%、アーノールは0.42%、PMCの選択率は96.5%であった。

実験例2～8

反応温度および原料、触媒の使用量を変えた以外は実験例1と同様に行った。結果を表1に示す。

実験例9～12

実験例1において、触媒および反応温度を表1の細く変えた以外は同様に行った。結果を表1に示す。反応液はいずれも黒色乃至わずかに黒色の均一な液であった。

比較例1

触媒として、SnCl₄を用い、反応温度を280°Cとした以外は、実験例1と同様に行った。結果を表1に示す。反応液は黒色で黒色の沈殿物が生成した。

…ボネットとの反応を、SaG₁および/または



(式中、X、YおよびZは前記に同じ)で表わされる陽化合物からなる活性の高い触媒の存在下に行なうことにより、高収率、高選択率で、しかも反応後に着色しないために、精製が容易な芳香族カーボネットの製造方法を提供することができる。(実施例)

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

実験例1

フェノール 0.11モル、ジメチルカーボネット(DMC) 0.11モル、C18H₃₂SaOSa²⁺Sn(5H) 0.01g を0.01オートクレーブに入れ、265度で30分加熱した。反応後、反応液はわずかに黒色がかった黒色に近い均一な液であった。ガスクロマトグラフィーで分析した結果、フェノールの収率率

	試 料	触 媒		反応条件	生成物の収率(%)&基礎、%			T _g /°C	T _{PC} +DPCの 遷移率(%)	
		T _g /°C	T _{PC}		T _g /°C	T _{PC}	DPC(%)			
		化 合 物	g	°C / hr	T _g /°C	T _{PC}	DPC(%)	転化率%	遷移率(%)	
実施例1	0.11	0.11	Cl ⁺ Br ₂ SnO ₂ Br ⁻ Br ₂ (0.0)	0.31	265/0.5	0.42	12.04	0	12.46	96.6
2	0.11	0.11	Cl ⁺ Br ₂ SnO ₂ Br ⁻ Br ₂ (0.0)	0.31	260/0.5	0	5.32	0	5.32	100
3	0.11	0.11	Cl ⁺ Br ₂ SnO ₂ Br ⁻ Br ₂ (0.0)	0.31	225/0.5	0.19	6.92	0	7.10	97.3
4	0.11	0.11	Cl ⁺ Br ₂ SnO ₂ Br ⁻ Br ₂ (0.0)	0.31	250/0.5	0.11	11.70	0	11.81	98.1
5	0.11	0.11	Cl ⁺ Br ₂ SnO ₂ Br ⁻ Br ₂ (0.0)	0.31	280/0.5	1.11	14.94	0	15.05	93.3
6	0.11	0.11	Cl ⁺ Br ₂ SnO ₂ Br ⁻ Br ₂ (0.0)	0.31	238/0.5	1.13	15.16	1.28	26.33	88.6
7	0.11	0.11	Cl ⁺ Br ₂ SnO ₂ Br ⁻ Br ₂ (0.0)	0.31	352/0.5	7.80	14.13	3.61	32.00	53.9
8	0.11	0.06	Cl ⁺ Br ₂ SnO ₂ Br ⁻ Br ₂ (0.0)	0.31	283/0.5	1.34	7.75	0	8.08	85.3
9	0.11	0.11	SnO ₂	0.31	250/0.5	0.16	12.52	0.76	13.38	98.6
10	0.11	0.11	Cl ⁺ Br ₂ SnO ₂ Br ⁻ Br ₂ Cl	0.31	260/0.5	0.16	12.76	0.52	13.38	93.3
11	0.11	0.11	(CH ₃ CO) ₂ SnO ₂ Br ⁻ Br ₂ (0.0)	0.31	260/0.5	0.10	12.70	0.38	13.10	93.2
12	0.11	0.11	(CH ₃ CO) ₂ SnO ₂ Br ⁻ Br ₂ (0.0CH ₃)	0.31	260/0.5	0.11	11.68	0	11.71	93.1
比較例1	0.11	0.11	SnCl ₄	0.31	280/0.5	4.88	10.82	0	15.78	68.6

(1) 別のジオフローパーチカル各一ト

実施例1/3

フェニルメチルカーボネート7ミリモル、
Cl⁺Br₂SnO₂Br⁻Br₂ (0.0) 0.01g を200°C、1時間オーフトクリーブ中で加熱した。反応液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、ジフェニルカーボネートが1.8ミリモルおよびジメチルカーボネートが1.8ミリモル生成した。

特許登録第333号(自発)

昭和63年 5月18日

特許登録第 小川邦夫 氏

1. 事件の表示

昭和63年特許登録 32662号

2. 発明の名称

芳香族カーボネート化合物を製造する方法

3. 補正をする者

名前との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
名称 (588) 三井石油化学工業株式会社

4. 代 理 人 平105
住所 東京都港区愛宕1丁目6番7号
氏名 (8718) 井澤士郎 氏
電話 (436) 3327

住所 (8441) 井澤士郎 氏
電話

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代 理 人 井澤士郎 氏

代 理 人 井澤士郎 氏

5. 既絶理由通知の員付

なし

6. 補正の対象

明細書の説明の詳細な説明の様

7. 補正の内容

(1) 明細書第22頁表1の実施例12触媒化合物の

$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Ba}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{Ba}_2(\text{OCOC}_2)_3$ を

$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Ba}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{Ba}_2(\text{OCOC}_2)_3 \cdot \text{I}$ と

訂正する。

以上、